

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-78663

⑬ Int. Cl.

C 07 D 213/53

B 01 J 31/02

// C 07 B 61/00

識別記号

Z

300

序内整理番号

8314-4C

8017-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑮ 発明の名称 2,6-エチリデンニトリロフェニルビリジン、その製造法ならびに金属塩錯体

⑯ 特願 昭63-228804

⑰ 出願 昭63(1988)9月14日

⑱ 発明者 加藤 一昌 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

⑲ 発明者 関 和彦 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 エヌオーケー株式会社内

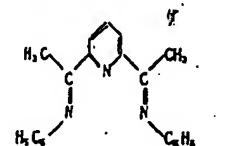
⑳ 出願人 株式会社エヌ・オー・ケー総合技術研究所 東京都港区芝大門1丁目12番15号

㉑ 代理人 弁理士 吉田 俊夫

明 和 国

リジンの製造法。

3. 式



[I]

で表わされる2,6-エチリデンニトリロフェニルビリジンの金属塩錯体。

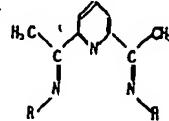
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

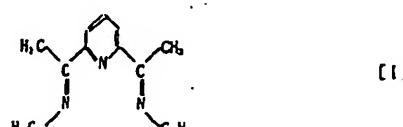
本発明は、2,6-エチリデンニトリロフェニルビリジン、その製造法ならびに金属塩錯体に関する。更に詳しくは、磁気材料、触媒材料などとして有効な、高スピントリポリマーを形成し得る2,6-エチリデンニトリロフェニルビリジン、その製造法ならびに金属塩錯体に関する。

(従来の技術)および(発明の概要)

一般式



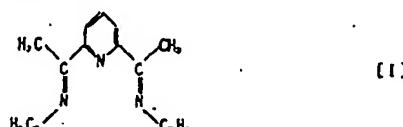
[II]

R: -NHPh, -NMe₂ など

[I]

で表わされる2,6-エチリデンニトリロフェニルビリジン。

2,2,6-ジアセチルビリジンおよびアニリンをクレゾール触媒の存在下で縮合反応させることを特徴とする式



[I]

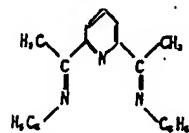
で表わされる2,6-エチリデンニトリロフェニルビ

で表わされる2,6-ジアセチルピリジンビスヒドロゾン化合物およびその金属塩錯体が、Inorganic Chemistry 第6巻第8号第1570頁(1967)に記載されている。

本発明は、上記一般式[III]で表わされるヒドロゾン化合物ではなく、Rがフェニル基である新規な2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンおよびその金属錯体を提供することを目的としている。

(発明の構成)

本発明に係る2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンは、次の一般式[Ⅰ]で表わされる。



[I]

かかる2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンは、2,6-ジアセチルピリジンおよびアニリンをクレゾール触媒の存在下で反応させることにより得られる。

は、これをメタノール、エタノール、水などの金属塩可溶性溶媒に溶解させ、その溶液中に鉄、銅、クロム、ニッケル、マンガン、亜鉛などの2~3価金属の塩、例えば硫酸塩、硝酸塩、酢酸塩、過塩素酸塩、ハロゲン化物などを添加し、室温条件下、窒素ガス雰囲気中で搅拌することにより金属錯体化される。それの精製は、反応混合物をロ過し、ロ液から溶媒を減圧下で留去し、残渣をエタノール/n-ヘキサンで再沈させることにより行われる。

(発明の効果)

本発明により、新規な2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンが提供され、次の一般式[Ⅱ]で表わされ、金属錯体を形成させる；この金属錯体は、常磁性を有する高スピントルボアであるため、触媒材料、磁気材料などとして有効に利用される。

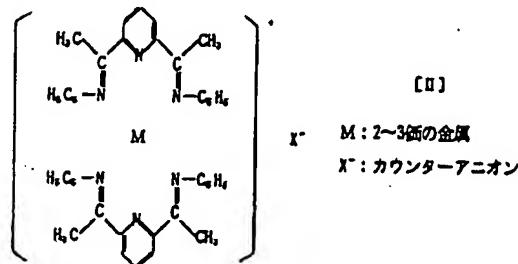
(以下余白)

アセチルピリジンとアニリン(これは低級アルキル基などの置換基を有していてもよい)との反応は、アセチルピリジン1モルに対してアニリンを2モルまたはそれより若干量多く用い、クロロホルム、トリクロロエタン、四塩化炭素などの少くとも一種のハロゲン化炭化水素溶媒中で加熱還元して総合反応させ、脱水された水はモレキュラーシーブや脱水トラップで捕集し、反応を進行させるようとする。

この際の総合反応触媒として、o-、m-またはp-クレゾール、好ましくはp-クレゾールが、2,6-ジアセチルピリジン1モルに対し約2~5モル程度用いられ、この触媒を用いないと目的物が得られない。

反応終了後、反応混合物をロ過し、ロ液から溶媒を減圧下で留去し、残渣をクロロホルム/メタノール混合溶媒で再結晶することにより、目的物たる2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジンを得ることができる。

この2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジン



(実施例)

次に、実施例について本発明を説明する。

実施例1

2,6-ジアセチルピリジン 12.6g(7.72×10^{-3} モル)、アニリン 14.36g(15.4×10^{-3} モル)およびp-クレゾール 1.0gをクロロホルム/トリクロロエタン(容積比2/1)混合溶媒60mlに溶かし、8時間還流した。その際、反応系から生成する水をモレキュラーシーブで除去しながら、反応を行なった。反応終了後、反応混合物をロ過し、ロ液から溶媒を減圧下で留去した後、残渣をクロロホルム/メタノール(容積比1/5~10)混合溶媒で2回再結晶した。前記式[Ⅰ]で表わされる2,6-エチリデンニト

リロフェニルピリジン8.5g(收率35%)が得られた。その赤外線吸収スペクトルは第1図に示される。このESRチャートから、この金属塩鉛体は常磁性を有することが分る。また、VSM(振動試料型磁力計)より、 χ_g (グラム磁化率) = 5.66 cm³/gの値が得られた。なお、この化合物は吸極性物質のため、融点の測定ができない。

比較例

実施例1の反応を、 α -クレゾールを用いずにクロロホルム140mL中で行なうと、再結晶により4.0gの固体が得られたが、第3図に示される赤外線吸収スペクトルでのピークA(1698cm⁻¹, C=O)およびピークB(1637cm⁻¹, C=N)の存在ならびにNMRの結果から、-COCH₃/-CNとが1:1のモル比で存在する反応中間体の生成が確認されるのみであった。

実施例2

実施例1で得られた2,6-エチリデンニトリロフェニルピリジン3.13g(1.0×10^{-2} モル)をエタノール50mLに溶かし、これに水50mLに溶かしたFeSO₄・7H₂Oを用いて反応を行なうと、直ちに濃紫色の鉛体が生成する。

7H₂O 1.39g(50×10^{-3} モル)を室温条件下、密閉ガス界四気下で加えた。直ちに濃紫色の鉛体が生成するが、そのまま1時間搅拌を継続した。反応混合物を口過し、口被から減圧下に35°C以下で溶媒を留去した後再びエタノールに溶かし、n-ヘキサン中に再沈殿させた。テカンテーション法により、n-ヘキサンで4回洗浄した後減圧乾燥し、鉛体3.3g(收率85%)を得た。この硫酸第1鉛鉛体の赤外線吸収スペクトルは、第2図に示される。また、ESR(電子スピン共鳴)チャートは、第4図に示される。

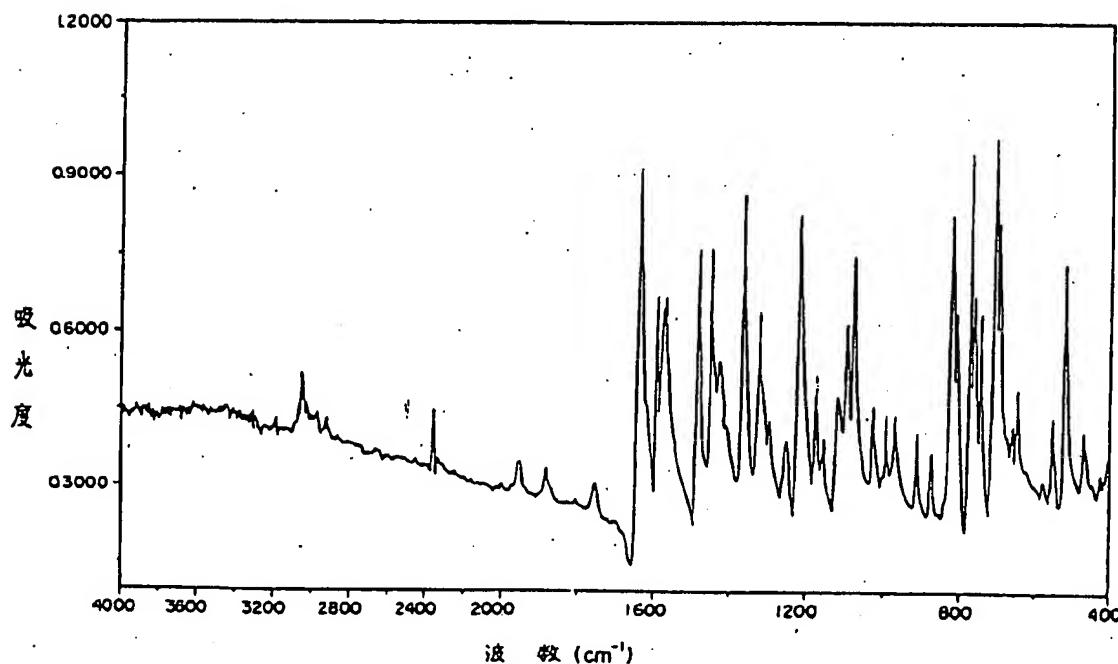
実施例3～5

実施例2において、FeSO₄・7H₂Oの代りに、それ同モル量のCoSO₄・7H₂O、CuSO₄・5H₂OまたはFeCl₂・4H₂Oを用いると、対応する金属塩鉛体が得られる。

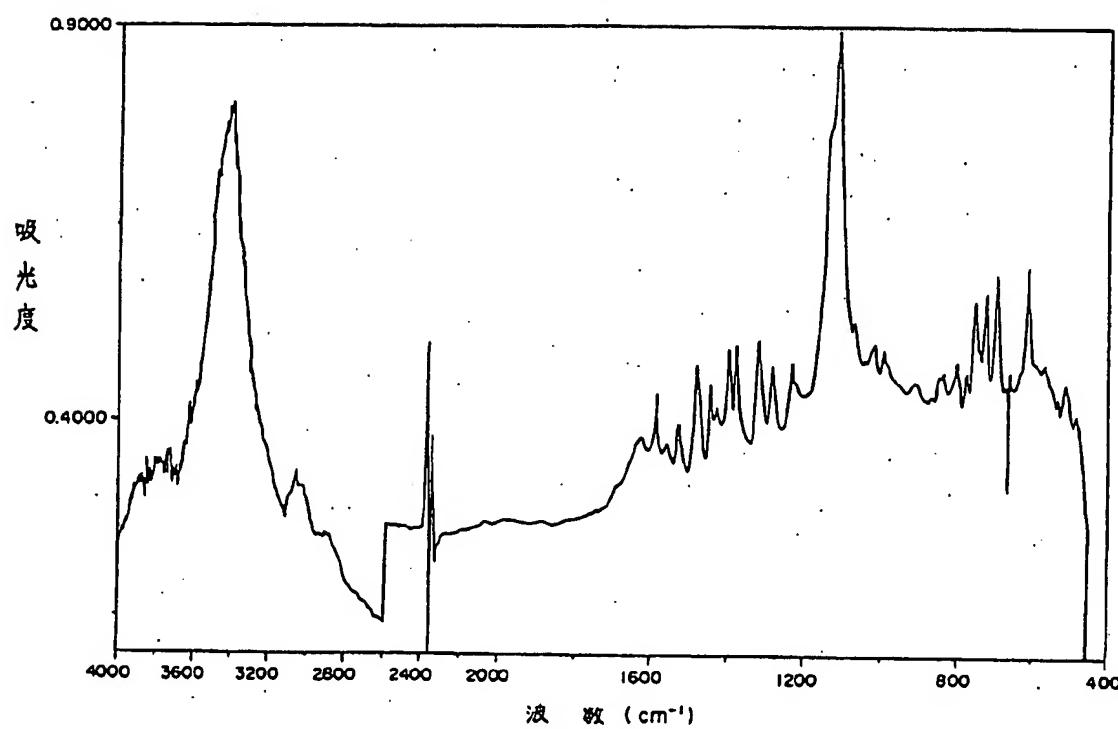
4 図面の簡単な説明

第1～3図は、実施例1～2および比較例で得られた反応生成物の赤外線吸収スペクトルである。また、第4図は、実施例2の反応生成物についてのESRチャートである。

第1図



第 2 図



第 3 図

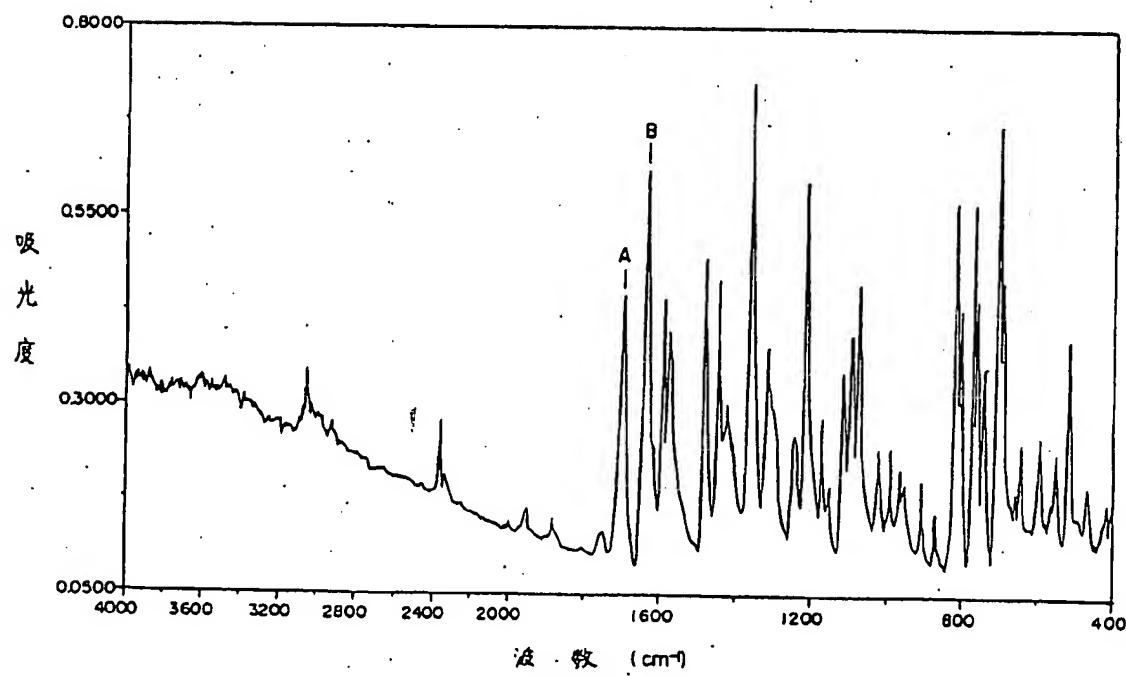
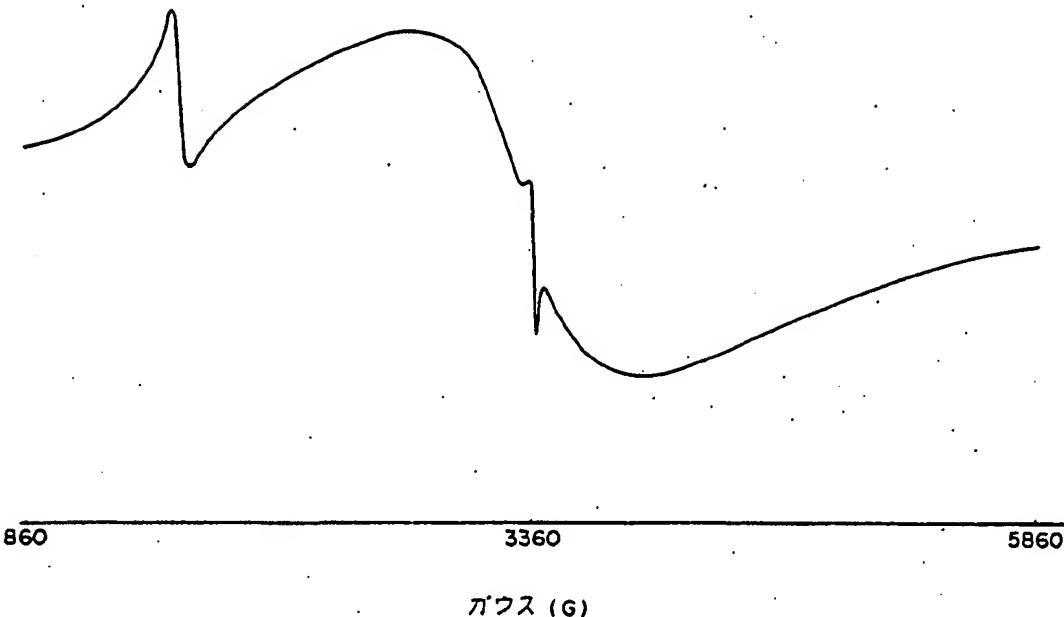


図4



手続補正書(自発)

『成る金属塩鉱体を形成させる。この金属塩鉱体』

平成元年1月31日

特許庁長官 吉田 文毅 殿

1 事件の表示

昭和63年特許願第228804号

2 発明の名称

2,6-エチリデンニトリロフェニルビリジン、
その製造法ならびに金属塩鉱体。

3 精正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 株式会社ミツシマ総合技術研究所

4 代理人 (〒105)

住所 東京都港区芝大門1丁目2番7号

阿蘇ビル501号



氏名 (6600) 弁理士 吉田 俊夫

(電話) 03-433-6347

5 精正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

6 精正の内容

第5頁第13行を次のように訂正する。

特許庁
1.1.31